

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-170249

(43)Date of publication of application : 26.09.1984

(51)Int.Cl.

C23C 1/00

C22C 18/00

C23C 1/02

(21)Application number : 58-045672

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 18.03.1983

(72)Inventor : KUBOTA MASARO
IDA FUMIHIRO

(54) GALVANIZED STEEL PLATE HAVING EXCELLENT RESISTANCE TO CORROSION
EXFOLIATION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a galvanized steel plate having excellent resistance to corrosion exfoliation by dipping a steel plate in an Al-contg. Zn bath having a specified component compsn. to form an alloy layer then dipping the same in a Pb-contg. Zn bath to form a plating layer.

CONSTITUTION: A steel plate is dipped in the 1st molten metal bath consisting of 0.1W0.5% Al, and the balance Zn and unavoidable impurities to form an alloy layer consisting of an Fe-Al alloy and an Fe-Zn intermetallic compd. on the surface. The steel plate is then dipped in the 2nd molten metal bath consisting of $\leq 0.3\%$ Pb, and the balance Zn and $\leq 0.07\%$ Al and unavoidable impurities to form a Zn-Pb plating layer on the alloy layer. If the Al in the 1st bath is increased as desired in this method, the adhesion of the plating layer is improved without worry over trouble such as corrosion exfoliation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP359170249A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59170249 A

TITLE: GALVANIZED STEEL PLATE HAVING EXCELLENT RESISTANCE TO
CORROSION EXFOLIATION AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: September 26, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUBOTA, MASARO

IDA, FUMIHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NISSHIN STEEL CO LTD

N/A

APPL-NO: JP58045672

APPL-DATE: March 18, 1983

INT-CL (IPC): C23C001/00, C22C018/00 , C23C001/02

US-CL-CURRENT: 420/514, 427/433 , 428/645

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a galvanized steel plate having excellent resistance to corrosion exfoliation by dipping a steel plate in an Al-contg. Zn bath having a specified component compsn. to form an alloy layer then dipping the same in a Pb-contg. Zn bath to form a plating layer.

CONSTITUTION: A steel plate is dipped in the 1st molten metal bath consisting of 0.1~0.5% Al, and the balance Zn and unavoidable impurities to form an alloy layer consisting of an Fe-Al alloy and an Fe-Zn intermetallic compd. on the surface. The steel plate is then dipped in the 2nd molten metal bath consisting of $\leq 0.3\%$ Pb, and the balance Zn and $\leq 0.07\%$ Al and unavoidable impurities to form a Zn-Pb plating layer on the alloy layer. If the Al in the 1st bath is increased as desired in this method, the adhesion of the plating layer is improved without worry over trouble such as corrosion exfoliation.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—170249

⑤ Int. Cl.³

C 23 C 1/00

C 22 C 18/00

C 23 C 1/02

識別記号

庁内整理番号

C 6926—4K

6411—4K

6926—4K

④ 公開 昭和59年(1984)9月26日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 耐腐食剥離性にすぐれた溶融亜鉛めつき鋼板
およびその製造法

⑯ 発明者 井田文博

堺市石津西町5番地日新製鋼株
式会社阪神製造所内

⑮ 特 願 昭58—45672

⑰ 出 願 人 日新製鋼株式会社

⑮ 出 願 昭58(1983)3月18日

東京都千代田区丸の内3丁目4
番1号

⑯ 発 明 者 久保田正郎

⑱ 代 理 人 弁理士 宮崎新八郎

堺市石津西町5番地日新製鋼株
式会社阪神製造所内

明 細 書

1. 発明の名称

耐腐食剥離性にすぐれた溶融亜鉛めつき鋼
板およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 鋼板表面に Fe—Al 系および/または Fe—Zn 系金属間化合物からなる合金層を有し、かつその上層に 0.8% 以下の鉛を含有し、残部は亜鉛および 0.07% 以下のアルミニウムとその他の不可避不純物からなる Zn—Pb 系めつき層を有する耐腐食剥離性にすぐれた溶融亜鉛めつき鋼板。

(2) 鋼板を、アルミニウム 0.1～0.5%、残部は亜鉛および不可避不純物からなる浴組成を有する第1の溶融金属浴に浸漬して鋼板表面に、Fe—Al 系合金 および/または Fe—Zn 系金属間化合物からなる合金層を形成せしめ、ついで鉛 0.8% 以下、残部亜鉛および 0.07% 以下のアルミニウムとその他の不可避不純物からなる浴組成を有する第2の溶融金属浴に浸漬して前記合金層

の上層に Zn—Pb 系めつき層を形成することを特徴とする耐腐食剥離性にすぐれた溶融亜鉛めつき鋼板の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高温・多湿度雰囲気での耐腐食剥離性にすぐれた溶融亜鉛めつき鋼板およびその製造方法に関する。

近年、溶融亜鉛めつき鋼板は、用途の多様化・高級化に伴って、耐食性、厳しい曲げ・絞りなどの加工性、その他の品質要求水準がますます高まっている。これに対して、めつき層厚の制御、めつき層表面に対するクロメート処理などの化成処理、めつき層の結晶組織の調整、あるいは調質圧延やその他の加工法の組合せ実施等、種々の方法が提案され、一部は工業的実施において良好な結果をおさめている。しかし、苛酷な使用環境における耐久性や安定性について更に改善すべき点も少ない。

とりわけ、高温・多湿度雰囲気においては、短期間のうちにめつき層の密着性が失われ、軽度

の加工を受けると容易に剝離するという重大な問題がある。これは、第2図に示すように、めつき層内の結晶粒界近傍が選択的に腐食(粒界腐食)(C)され、かつその粒界腐食がめつき層内部へ急速に進行し、合金層(A)に達して合金層あるいはその近傍の腐食(界面腐食(D))が生じることによる。この腐食現象はクロメート処理や調質圧延などの有無と無関係に発生し、まためつき層表面に塗膜を施した塗装鋼板においてもしばしば認められる致命的欠陥であり、その解決が強く求められている。

上記腐食剝離現象は、結晶粒界の選択的腐食に起因するのであるから、その防止策としては、結晶粒の粗大なめつき層を形成するのが有効である。事実腐食剝離が顕著に生じるのは、ミニマイズドスパングルを有する結晶粒の微細なめつき層であつて、粗大な結晶粒からなるレギュラスパングルのめつき層では比較的少ない。しかし、レギュラスパングル材は、塗装原板として使用すると、スパングルが塗膜を通して斑模様となつて視覚さ

れるので、これ为了避免するにはスパングルが消去された微細結晶粒のめつき層を形成せざるを得ない。

また、この腐食剝離は、めつき層中に含まれる鉛の量にも依存する。本発明者等の実験によれば、鉛含有量を約0.007%以下に制限することにより、めつき層の耐腐食剝離性を著しく高めることができる。しかし、溶融亜鉛浴(亜鉛浴用母合金として通常蒸留亜鉛が使用される)は不純物として約0.1~0.3%程度の鉛を含有するのが一般であり、上記のような極微量に制限するためには、電気亜鉛合金の使用を要するなど、コスト負担が増大し、実用的対策とはなり難い。また、鉛は、スパングルの形成や表面肌の改善等の点で有用であるほか、とくに塗装鋼板を目的とする場合には、めつき層を化成処理性や塗装性のよいものとするために、約0.1~0.3%の鉛の含有が必要であつて、上記の極微量に制限したのでは、塗膜密着性などが悪く、塗装原板としての実用に耐えないものとなつてしまう。

本発明者等は、上記腐食剝離について更に詳細

な研究を重ねた結果、亜鉛めつき層におけるアルミニウム量を0.07%以下に規制することにより、鉛が通常のレベルで含まれ、かつミニマイズドスパングルの微細結晶組織であつても、高温・多湿度雰囲気中での腐食剝離現象を実質的に完全に防止し得るとの知見を得た。

溶融亜鉛めつきのめつき浴としては、通常亜鉛に、前記鉛のほか約0.1~0.5%のアルミニウムが添加された浴組成が使用され、従つて形成されるめつき層はそれと同じくアルミニウムを含む成分組成を有する。アルミニウムを添加するのは、めつき浴の流動性の調整やめつき浴表面の亜鉛の酸化防止などのほか、特に紫地鋼板に対するめつき層の密着性(一次密着性)を確保するために、鋼板とめつき層との界面にFe-Al系またはFe-Zn系金属間化合物からなる合金層を形成せしめることを目的とするもので、それには少なくとも0.1%以上のアルミニウムを必要とする。しかるに、亜鉛中のアルミニウム固溶限は常温で約0.04%であり、それを越えるアルミニウムは、

めつき層内の結晶粒界に晶出し、この晶出したアルミニウムが結晶粒界近傍等の選択的腐食を促進する主因として強く働く結果、短期間にめつき層を剝離に到らしめるのである。つまり、溶融亜鉛めつきにおけるアルミニウム量は、めつき層の一次密着性の確保等の点からは少なくとも0.1%を必要とする一方、腐食剝離防止の点からは、0.07%を上限とし、できるだけ少い方がよいわけである。

本発明は、上記諸知見に基づき、合金層とめつき層の成分組成を各別に規定することにより、一次密着性と耐腐食剝離性とを同時に満足させるとともに、塗装鋼板等の用途に必要な諸特性を具備せしめたものである。

本発明の溶融亜鉛めつき鋼板は、鋼板表面に、Fe-Al系および/またはFe-Zn系金属間化合物からなる合金層を有し、かつその上層に0.3%以下の鉛を含有し、残部は亜鉛および0.07%以下のアルミニウムとその他の不可避不純物からなるZn-Pb系めつき層を有することを特徴

とする。

本発明の溶融亜鉛めつき鋼板は、鋼板を、アルミニウム0.1～0.5%、残部亜鉛および不可避不純物からなる浴組成を有する第1の溶融金属浴に浸漬して鋼板表面にFe-Al系および/またはFe-Zn系金属間化合物からなる合金層を形成せしめ、ついで鉛0.3%以下、残部亜鉛および0.07%以下のアルミニウムとその他の不可避不純物からなる浴組成を有する第2の溶融金属浴に浸漬して前記合金層の上層にZn-Pb系めつき層を形成することにより製造することができる。例えば、第1図に示すように、槽(1)を隔壁(2)で仕切つて、それぞれ第1の溶融金属浴(3)と第2の溶融金属浴(4)とを連設し、素地鋼板(5)をシンクロール(5,6)で案内しながら、第1の浴(3)内を通過させたのち、隔壁に設けられた送通溝(7)を介して第2の浴(4)内に通板させて浴上に引出すようにしてもよい。また、第1の浴(3)から第2の浴(4)に移行する際に、鋼板表面に付随する第1の溶融金属の余剰量を払拭し、かつ第2の浴への混入を抑制す

がなく、またZn-Al共晶の出現とその共晶部界面の粒間腐食が助長される。よつて、0.5%を上限とする。

めつき層を形成するための第2の溶融金属浴は、アルミニウムを0.07%以下に制限し、鉛を0.3%以下含み、残部は亜鉛と不可避不純物からなる浴組成に調節される。この第2浴におけるアルミニウムは、第1浴のそれと異なり不純物とみなされるものであり、その混入量の上限を0.07%とするのは、めつき層内の結晶粒界近傍等へのアルミニウムの晶出を抑制し、耐腐食剥離性を確保するためである。より好ましくは、0.04%以下である。鉛は前記のように、スパンゲルの形成、表面肌改良に有用であり、特に塗装原板では化成処理性や塗膜密着性を良くするために欠くことができない。このため、0.1～0.3%程度含有させる。

本発明方法は、上記第1の浴と第2の浴が使用される以外は特別の制限はなく、その前・後工程、例えば素地鋼板の還元焼鈍、めつき後のスパンゲルサイズ調整のための冷却制御あるいは必要に

るために必要ならば、隔壁の送通溝(7)部に、図示はしないが、鋼板の上下両面に当接する一对の絞り用ロールを配設するのも一法である。

素地鋼板に合金層を生成させるための第1の溶融金属浴は、アルミニウムを0.1～0.5%含有し、残部は亜鉛および不可避不純物からなる浴組成に調整される。不純物としては、約0.3%以下の鉛が混在してもさしつかえない。この浴組成は、通常の溶融亜鉛めつきに使用されるものと特に異なるものではない。アルミニウム量を0.1%以上とするのは、硬くて脆いFe-Zn系合金の異常発達を抑制し、一次密着性のよいFe-Al系合金を生成させるためである。アルミニウム量が0.1～0.2%の範囲において生成する合金層はFe-Al系合金層とFe-Zn系合金層からなり、アルミニウムの増量につれて、Fe-Al系合金層の比率の増加とそれに伴う密着性の向上をみる。アルミニウム量が0.2%をこえると、Fe-Al系合金のみとなり、密着性は極めて良好となる。しかし、0.5%をこえて加えてもそれ以上の効果

じて行なわれる調質圧延等は通常のそれと同様に行えばよい。

実施例

未焼鈍リムド鋼(板厚0.4mm、板幅300mm)を用い、ガス還元方式の溶融めつき設備にてめつきを行い、得られた各めつき鋼板について密着性、耐腐食剥離性および塗装性試験を行った。第1表にめつき浴組成並びに各試験結果を示す。試番1～9は本発明例、№101～106は比較例である。比較例のうち、№104、105は1浴のみで合金層とめつき層を形成する従来例である。

めつき条件および性能試験方法は次のとおりである。

(A) めつき条件

(1) 前処理

無酸化炉：出口板温590～600℃

還元炉：ガス組成 H₂ 75% - N₂ 25%

出口板温700～720℃

(2) 亜鉛めつき浴温

第1浴：465±5℃

第2浴：460±5℃

(B) 密着性試験

密着曲げおよびロツツフォーム加工後のめつき層の剝離発生状態をルーペ(10倍率)で観察。

剝離の程度：◎…剝離なし、○…微～小、
△…中、×…大

(C) 耐腐食剝離試験

(1) めつき層の粒間腐食

70℃、98%RH 雰囲気中の湿潤試験機にて行い(試験時300時間)、めつき層の粒間腐食状態を断面組織観察し、次の基準に従って判定した。

◎…なし(第3図Ⅱ参照)

○…めつき層表面部のみ(第3図Ⅲ参照)

△…めつき層の $\frac{1}{3}$ ～ $\frac{1}{2}$ (第3図Ⅳ参照)

×…めつき層全面軽度。界面腐食なし(第3図Ⅴ参照)

××…めつき層全面強。界面腐食あり(第3図Ⅵ参照)

(2) 密着曲げ後の剝離

上記湿潤試験(試験時間300Hr)後、密着曲

げ加工を行い、加工部に対しセロテープ剝離法にて剝離試験を行った。

◎…なし

○…面積率10%以下剝離

△…面積率10～50%剝離

×…面積率50%以上剝離

××…全面強度の剝離

(3) 剝離開始時間

70℃、98%RH 雰囲気中の湿潤試験機内に放置したのち、剝離が発生するまでの経過時間である。

(D) 塗装性試験

リン酸塩処理してエポキシ系プライマー5μとポリエステル系上塗13μを焼付塗装し、塗膜密着性(2t折曲げ後、セロテープ剝離)と、塩水噴霧試験(2t曲げたものを720Hr試験)による塗膜フクレを調査した。

2t 曲げセロテープ剝離

◎…剝離なし、

○…剝離面積1～10%

△…剝離面積10～50%

×…剝離面積50%以上

塗膜フクレ

◎…なし、○…小、△…中、×…大。

第 1 表

試 番	浴 組 成 (wt %)				合 金 層		片面の めつき付 着量 (g/m^2)	めつき 後の 冷却	スパン グ ル サ イ ズ	調質 圧延 (%)	めつき層 の密着性	耐 腐 食 剥 離 性				塗 装 性	
	第 1 浴		第 2 浴		種 類 (系)	層 厚 (μ)						めつき層の 粒間腐食	密着曲げ後 の剥離	剥離開始 時 間 (Hr)	2 t 曲げ (セロテープ 剥離)	2 t 曲げ部 のフクレ 発生	
	A β	Pb	A β	Pb													
1	0.12	0.11	tr.	0.12	Fe-A β , Fe-Zn	2.0	110	水冷	Z	1.2	◎	◎	◎	>800	◎	◎	
2	0.18	0.15	tr.	0.15	Fe-A β	--	98	放冷	R	0	◎	◎	◎	>800	◎	◎	
3	0.18	0.20	tr.	0.13	Fe-A β	--	140	水冷	Z	1.2	◎	◎	◎	>800	◎	◎	
4	0.35	0.14	tr.	0.10	Fe-A β	--	120	水冷	Z	1.2	◎	◎	◎	>800	◎	◎	
5	0.20	0.15	0.02	0.13	Fe-A β	--	150	水冷	Z	0	◎	◎	◎	>800	◎	◎	
6	0.19	0.13	0.02	0.14	Fe-A β	--	130	水冷	Z	2.5	◎	◎	◎	>800	◎	◎	
7	0.17	0.12	0.04	0.12	Fe-A β	--	120	水冷	Z	1.2	◎	◎	◎	>800	◎	◎	
8	0.19	0.11	0.06	0.17	Fe-A β	--	92	放冷	R	1.0	◎	○	◎	>800	◎	◎	
9	0.18	0.18	0.06	0.14	Fe-A β	--	120	水冷	Z	1.5	◎	○	◎	>800	◎	◎	
101	0.18	0.15	0.08	0.12	Fe-A β	--	100	水冷	Z	1.2	◎	△	××	150	◎	◎	
102	0.20	0.14	0.10	0.13	Fe-A β	--	120	水冷	Z	1.5	◎	××	××	100	◎	◎	
103	0.08	0.14	0.02	0.15	Fe-Zn	5	90	水冷	Z	1.2	×	◎	◎	>800	×	△	
104	0.18	0.15	--	--	Fe-A β	--	90	水冷	Z	1.0	◎	××	××	120	◎	◎	
105	0.20	0.13	--	--	Fe-A β	--	150	水冷	Z	0	◎	××	××	150	◎	◎	
106	0.12	0.15	--	--	Fe-Zn	2.0	120	水冷	Z	1.2	◎	△~×	×	200	◎	○	

第1表に示されるとおり、本発明例はいずれも、めつき層の1次密着性が良好であると同時に、長時間の湿潤試験において粒間腐食は殆んど認められず、800時間の放置後にも剥離はなく、また密着曲げの強加工をうけても剥離を生じることがない。この耐腐食剥離性は、スパンクルが消去された微細結晶組織と調質圧延材のように腐食促進要因である塑性歪が導入されたものにおいても何ら影響をうけない。更に、塗装性についての2t曲げ試験（セロテープ剥離）や2t曲げ部のフクレ試験でも、剥離およびフクレの発生は全くなき、すぐれた塗装性を備えていることがわかる。

一方、比較例104~106（従来材相当）では、その浴組成から予想されるとおり、めつき層の一次密着性や塗装性には問題ないものの、短時間のうちに粒間腐食や剥離が生じている。また、第1浴と第2浴とを使用したNo.101~103のうち、101と102は、第1浴のA β 量が十分であるから、めつき層の一次密着性に問題はなく、また第2浴に適量の鉛が含まれているので塗装性も

良好であるが、第2浴のA β 量が多過ぎるため、湿潤試験で短時間内に粒間腐食や剥離が生じており、一方No.103では、第2浴のA β 量を制限したことにより耐腐食剥離性は良好ではあるが、第1浴のA β 量が不足するため、Fe-Zn系合金の異常発達により一次密着性が極めて悪く、結局いずれの比較材も本発明の品質に及ばない。

以上のように、本発明の溶融亜鉛めつき鋼板は、めつき層の一次密着性や塗装性ととも耐腐食剥離性にすぐれており、高温・多湿度雰囲気などの苛酷な使用条件において従来材では得られない安定性・耐久性を保證することができる。また、本発明方法によれば、合金層形成とめつき層の形成に独立した2つの浴が使用されるので、従来法のような浴組成調節上の制限が緩和され、目的に応じた浴組成を使用することができる。例えば、アルミニウム量は、めつき鋼板の用途や素地鋼板材質などにより適正量が異なるものであり、強めつき素材（例えば、AK鋼、Si、Mn、Ti、Cr、Pなどの単独もしくは複合含有鋼あるいはめつき

前焼鈍の有無)では、めつきめれ反応の促進、密着性向上のために、また加工、絞りなどの用途に対しても密着性の点から、アルミニウム量が高いことが望まれる。しかるに、従来法では、腐食剥離などの不具合を伴うのでそれほど高くすることができないのに対し、本発明では、第1浴のアルミニウムを所望に応じて増量することにより、上記不具合を心配することなく、密着性の向上を図ることができ、従つて溶融亜鉛めつき鋼板の用途の拡大・多様化を可能とし、かつ品質の向上をもたらす。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明によるめつき法の実施例を模式的に示す断面図、第2図はめつき層の粒間腐食説明図、第3図は実施例関係の粒界腐食判定基準説明図である。

3：第1浴、4：第2浴、S：素地鋼板、A：合金層、M：めつき層。

